

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009638694

WPI Acc No: 1993-332243/ 199342

Related WPI Acc No: 1993-177999; 1993-227511; 1993-253748

XRAM Acc No: C93-147519

XRPX Acc No: N93-256261

Toner resin for electrophotography - has mol.wt. peaks in differing regions in mol.wt. distribution curve obtd. by gel permeation chromatography

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5241371	A	19930921	JP 9241329	A	19920227	199342 B
TW 252145	A	19950721	TW 93100533	A	19930129	199539

Priority Applications (No Type Date): JP 9241329 A 19920227; JP 91266221 A 19911015; JP 91338730 A 19911220; JP 91345328 A 19911226; JP 9241328 A 19920227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5241371	A		7 G03G-009/087	
TW 252145	A		C09J-125/08	

Abstract (Basic): JP 5241371 A

The resin has more than two peaks mol. wt. in different mol.wt. regions on the mol. wt. distribution curve obtd. by gel permeation chromatography, where there is a relationship between the peak of mol. wt. (MwH) existing in high mol. wt. region and the same (MwL) in low mol. wt. region meeting the equation (1) and the ratio of wt. average mol. wt. of the resin to number average mol. wt. of the same Mw/Mn is 15-70, and also the resin has 50-68 deg.C of glass transition temp., 110-145 deg.C of softening temp. and up to 25 mg KOH/g of acid value.

ADVANTAGE - The specific physical parameters, of the toner prepd. from the resin give good fixability, anti-offsetting and anti-blocking properties. The toner gives high quality reproduced images and is suitable for use in high speed copying machines, printers, etc.

In an example, to deionised water 1,200 were added emulsifier, which is copolymer of MMA and 3-sodium sulphopropylmethacrylic acid, 0.02, styrene 172, n-butylacrylate 28 and potassium persulphate 0.4 and reacted for emulsion polymerisation over 4 hrs. After cooling to 40 deg.C, deionised water 800, polyvinylalcohol 4, sodium sulphate 4, styrene 720, n-butyl-acrylate 80, alpha-methylstyrene dimer 8 and benzoylperoxide 64 were added and then heated to 140 deg.C over 30 min. and reacted by suspension polymerisation for 2 hrs. By washing the prod. polymer and drying, the resin was obtd.

Dwg. 0/0

Title Terms: TONER; RESIN; ELECTROPHOTOGRAPHIC; MOLECULAR; WEIGHT; PEAK; DIFFER; REGION; MOLECULAR; WEIGHT; DISTRIBUTE; CURVE; OBTAIN; GEL; PERMEATE; CHROMATOGRAPHY

Derwent Class: A13; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C09J-125/08; G03G-009/087

International Patent Class (Additional): C09J-133/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 0307 0321 0496 0531 2504 2585 2586 2667 2808 2810 3035

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 034 04- 051 055 056 058 074 076 081 28& 397 436 575 583 589 590
604 608 658 659 725

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88
; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58
D63 D87 F41; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53
D58 D89; H0033 H0011; S9999 S1025 S1014; P1741; P0088
002 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8775-R; B9999 B5094
B4977 B4740; B9999 B5118 B5107 B4977 B4740; B9999 B5618 B5572;
B9999 B5629 B5572; B9999 B4751 B4740

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-241371

(43) 公開日 平成5年(1993)9月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 2 1 3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-41329	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月27日	(72) 発明者	伊藤 弘一 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	稲垣 元司 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	伊藤 昌宏 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内

(54) 【発明の名称】 トナー用レジン

(57) 【要約】

【目的】 コピー機、プリンター等での印刷の高速化を可能とする定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に優れたトナーを構成するトナー用レジンを得る。

【構成】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^H) と低分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^L) との差 ($Mw^H - Mw^L$) が $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ の範囲にあり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比である Mw/Mn が $1.5 \sim 7.0$ 、軟化温度が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度が $50 \sim 68^\circ\text{C}$ 、酸価が 20 mg KOH/g 以下であるトナー用レジン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^a) と低分子量領域の最大ピークの分子量 $1 \times 10^6 \geq Mw^a - Mw^b \geq 2 \times 10^5 \dots (1)$

【請求項2】 高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^a) が $3 \times 10^5 \sim 10^6$ であり、低分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^b) が $10^3 \sim 6 \times 10^4$ であることを特徴とする請求項1記載のトナー用バインダーレジン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法等に用いられる非オフセット性、定着性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に優れたトナー用レジンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法、静電印刷法による代表的な画像形成工程は、光電導性絶縁層を一樣に帯電させ、その絶縁層を露光させた後、露光された部分上の電荷を消散させることによって電気的な潜像を形成し、該潜像に電荷を持った微粉末のトナーを付着させることにより可視化させる現像工程、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させる転写工程、加熱あるいは加圧により永久定着させる定着工程からなる。

【0003】 このような電子写真法あるいは静電印刷法に使用されるトナーおよびトナー用レジンとしては、上記各工程において様々な性能が要求される。例えば、現像工程においては、電気的な潜像にトナーを付着させるために、トナーおよびトナー用レジン温度、湿度等の周囲の環境に影響されることなくコピー機に適した帯電量を保持しなくてはならない。また、熱ローラー定着方式による定着工程においては、熱ローラーに付着しない非オフセット性、紙への定着性が良好でなくてはならない。さらに、保存中にトナーがブロッキングしない耐ブロッキング性も要求される。

【0004】 従来、トナー用レジンとしては、ステレンアクリル系樹脂が多用されており、線状タイプの樹脂と架橋タイプの樹脂が使用されている。線状タイプの樹脂では、高分子量体と低分子量体とを混合し、定着性や非オフセット性等を改良した樹脂等が知られている。また、架橋タイプの樹脂では、架橋化により分子量分布を広くし、定着性と非オフセット性の改良が行われている。特に、線状タイプの樹脂の研究が進んでおり、特公昭63-32182号公報や特開昭62-9356号公報等に記載されているように、樹脂の高分子量および低分子量の領域および分子量をコントロールすることにより、定着性、非オフセット性を改良する試みが行われて

$$1 \times 10^6 \geq Mw^a - Mw^b \geq 2 \times 10^5 \dots (1)$$

*量 (Mw^b) が式1の関係にあり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比である Mw/Mn が $1.5 \sim 7.0$ 、軟化温度が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度が $50 \sim 68^\circ\text{C}$ 、酸価が 2.5 mg KOH/g 以下であることを特徴とするトナー用レジン。

$$1 \times 10^6 \geq Mw^a - Mw^b \geq 2 \times 10^5 \dots (1)$$

いる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、樹脂の高分子量および低分子量の領域および分子量のコントロールだけでは、定着性、非オフセット性のバランスは必ずしも十分であるとはいえない。さらに、コピー機による印刷の高速化は年々進んでおり、これに対して低分子量体の分子量のさらなる低下により定着性の向上が試みられているが、低分子化されたトナー用樹脂を使用したトナーは機械的な強度が弱く、高速印刷でのキャリアとの摩擦帯電中のトナーが過粉碎され、印刷後の画像にガブリが生じる等の画像特性に問題を有している。

【0006】 この点に関して、特公平3-48506号公報に記載されているように、比較的高分子量の重合体を混合してトナーの過粉碎を抑制し、超高分子量の重合体を混合して非オフセット性を改良するとともに、低分子量の重合体を混合して定着性を改良しようとする試みが行われている。しかし、比較的高分子量の重合体と超高分子量の重合体を混合しているため、定着性については十分満足できるものではない。

【0007】 そこで、本発明の目的は、定着性と非オフセット性とのバランスに優れるとともに、耐ブロッキング性ならびに画像特性にも優れたトナー用レジンを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、このような状況に鑑み、トナー用レジンについて鋭意検討した結果、レジンの分子量分布、重量平均分子量と数平均分子量との比、軟化温度、ガラス転移温度および酸価のバランスをとることにより定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像特性に優れたトナー用レジンを得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】 すなわち、本発明のトナー用レジンとは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^a) と低分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^b) が式1の関係にあり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比である Mw/Mn が $1.5 \sim 7.0$ 、軟化温度が $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度が $50 \sim 68^\circ\text{C}$ 、酸価が 2.5 mg KOH/g 以下であることを特徴とするものである。

本発明のトナー用レジンとしては、スチレン-アクリル系共重合体等が挙げられ、使用されるモノマーは特に限定されるものではなく、重合性のビニルモノマーであればよい。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、3, 4-ジクロシルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸

$$1 \times 10^6 \geq Mw^d - Mw^l \geq 2 \times 10^5 \quad \dots (1)$$

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定された樹脂の分子量分布において、高分子量領域の成分はトナーの非オフセット性の改善に寄与し、低分子量領域の成分は定着性の改善に寄与するものである。高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^d) と低分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^l) の差が上記範囲内である本発明のトナー用レジンでは、定着性と非オフセット性のバランスに優れたトナーが得られるものであり、分子量差 ($Mw^d - Mw^l$) が 2×10^5 未満の場合には、トナーの非オフセット性が十分なものとはならず、逆に 1×10^6 を超えると定着性が不良となる。さらに好ましくは、分子量差 ($Mw^d - Mw^l$) が $2.5 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5$ の範囲内である。

【0012】また、本発明のトナー用レジンにおいては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定された分子量分布において、分子量が $10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域 (低分子量領域) および分子量 $3 \times 10^5 \sim 10^6$ の領域 (高分子量領域) に最大のピークを有するものが、定着性と非オフセット性のバランスに優れ好ましい。高分子量領域の最大ピークが 6×10^4 を超え、低分子量領域の最大ピークが 3×10^5 未満の領域に存在する場合は、定着性あるいは非オフセット性に劣り好ましくない。さらに、本発明のトナー用レジンでは、高分子量領域の成分がレジン中に10~50重量%の範囲で含有されているものが、定着性、非オフセット性の観点から好ましい。

【0013】本発明においては、トナー用レジンの重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が1.5~7.0であり、好ましくは2.0~6.0の範囲である。これは、この範囲に Mw/Mn があるレ

*ル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸、フマル酸ブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のビニル系モノマー等が挙げられる。

【0010】また、本発明においては、分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、*n*-オクチルメルカプタン等が挙げられる。

【0011】上記のような成分から得られた本発明のトナー用レジンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されたクロマトグラムにおいて、分子量の異なる2つ以上のピークを有する分子量分布を示し、高分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^d) と低分子量領域の最大ピークの分子量 (Mw^l) の差が $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ の範囲にある。すなわち、 Mw^d と Mw^l が次の式1の関係にあるものである。

ジンは、定着性と非オフセット性のバランスが極めて優れており、 Mw/Mn が1.5未満では非オフセット性が不十分となり、7.0を超えると定着性が不十分となるためである。

【0014】本発明においては、トナーの定着性の観点から、レジンの軟化温度は110~140℃の範囲であり、好ましくは115~138℃の範囲である。これは、軟化温度が110℃未満では非オフセット性に劣り、逆に140℃を超えると定着性が劣るためである。

【0015】また、本発明のレジンのガラス転移温度は50~68℃の範囲であり、好ましくは54~66℃の範囲である。これは、レジンのガラス転移温度を上記範囲とすることによって、定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を良好にできるためであり、ガラス転移温度が50℃未満では耐ブロッキング性に劣り、68℃を超えると定着性、粉碎性に劣るためである。本発明のレジンの酸価は25mg KOH/gの範囲であり、好ましくは0~23mg KOH/gの範囲である。レジンの酸価を上記範囲とすることによって、画像特性が良好となり、この範囲内で酸価をコントロールすることにより画像特性を調節することができる。樹脂の酸価が25mg KOH/gを超えると、耐湿性が悪くなり画像特性に劣る。

【0016】本発明のトナー用レジンの製造方法は特に限定されるものではなく、それぞれの分子量分布を有する重合体を混合して、押出機、ニーダー、ミキサー等で熔融混練してもよいし、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の重合法あるいはこれらを組合せた方法等で製造してもよい。好ましくは、乳化重合と懸濁重合を組合せた方法あるいは懸濁重合による方法であ

る。本発明のトナー用レジン重合には、過酸化水素開始剤やアゾ系開始剤等のラジカル重合触媒の1種あるいは2種以上を使用することができる。ラジカル重合触媒としては、例えば、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、1, 1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等が挙げられる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値であり、テトラヒドロフランを溶剤とし、東ソー社製HCL-8020により測定し、ポリスチレン換算により求めた。軟化温度は、島津製作所製フローテスターCFT-500を使用して、荷重30Kg、昇温速度3℃/分、ノズル1.0mmφ×10mmの条件で測定し、サンプルが1/2流出した時の温度を軟化温度とした。ガラス転移温度は、サンプルを100℃まで昇温してメルトルエンチした後、示差型熱量計によって昇温速度10℃/minで測定した。酸価は、トルエン溶液中でKOHによる適定法により求めた。

【0018】定着性、非オフセット性、画像特性は、温度および速度を自由に定めることの可能なシリコンオイルローラーを有する複写機を使用して、速度を450mm/秒に設定して評価した。耐ブロッキング性は、トナー50gをサンプル瓶に投入し、50℃に保った熱風乾燥機に入れ50時間放置後、取出したサンプル瓶を逆さにしときのトナーの凝集状態により評価した。

【0019】実施例1

脱イオン水1200重量部に、メタアクリル酸メチルと3-ナトリウムスルホプロピルメタアクリル酸の共重合体である乳化剤A0.02重量部を、蒸留塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に投入混合した。次いで、スチレン170重量部、アクリル酸*n*-ブチル30重量部、過硫酸カリウム0.5重量部を投入し、N₂ガスを導入して約1時間N₂置換を行った。その後、N₂ガスをフローさせながら攪拌を170rpmに保持し、反応系を約72℃まで昇温し乳化重合を約4時間行った。次いで、反応系を約40℃まで冷却し、脱イオン水800重量部、ポリビニルアルコール4重量部、硫酸ナトリウム4重量部の混合物を投入し、スチレン720重量部、アクリル酸*n*-ブチル80重量部、 α -メチルスチレンダイマー8重量部を投入して約1時間含浸を行った。その後、過酸化ベンゾイル64重量部と*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト8重量部を投入して、反応系を140℃まで昇温し懸濁重合を約2時間行った。

【0020】さらに、消泡剤4重量部を投入して反応系を100℃まで昇温し残存モノマー処理を行い、さらに

反応系を90℃まで冷却して苛性ソーダ8重量部を投入しアルカリ処理を約30分間行った。その後、室温まで冷却し樹脂を取出し、脱イオン水で洗浄した後、50℃に保持された乾燥機で十分乾燥した。得られたレジン は、軟化温度128℃、ガラス転移温度63℃、酸価0.5mgKOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(Mw^l)が8×10³で、高分子量領域の最大ピークの分子量(Mw^h)が7.3×10⁵であり、分子量差(Mw^h-Mw^l)は7.22×10⁵であった。さらに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は43.1であった。

【0021】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、苛電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて130℃の条件下で熔融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10μmのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともにに優れ、特に耐ブロッキング性には優れていた。

【0022】実施例2

脱イオン水1800重量部、スチレン255重量部、アクリル酸*n*-ブチル45重量部、過硫酸カリウム1.5重量部を使用し、重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水700重量部、ポリビニルアルコール6.3重量部、硫酸ナトリウム3.5重量部、スチレン630重量部、アクリル酸*n*-ブチル70重量部、 α -メチルスチレンダイマー7重量部、過酸化ベンゾイル56重量部と*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト7重量部を使用し、実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0023】得られたレジン は、軟化温度135℃、ガラス転移温度65℃、酸価0.8mgKOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(Mw^l)が7.5×10³で、高分子量領域の最大ピークの分子量(Mw^h)が3.5×10⁵であり、分子量差(Mw^h-Mw^l)は3.425×10⁵であった。さらに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は59.8であった。

【0024】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、苛電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて140℃の条件下で熔融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して

平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともにに優れ、特に定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性には優れていた。

【0025】実施例3

脱イオン水2100重量部、スチレン263.9重量部、アクリル酸 n -ブチル36.1重量部、メタクリル酸 n -ブチル50.1重量部、過硫酸カリウム1.75重量部を使用し、重合温度を 80°C とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン627.9重量部、アクリル酸 n -ブチル11.7重量部、メタクリル酸 n -ブチル10.4重量部、 α -メチルスチレンジイマー13重量部、過酸化ベンゾイル78重量部と t -ブチルパーオキシベンゾエイト6.5重量部を使用し、重合温度を 145°C とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0026】得られたレジンは、軟化温度 132°C 、ガラス転移温度 55°C 、酸価 1.8mg KOH/g であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 4.5×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 3.8×10^5 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 3.755×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は54であった。一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて 140°C の条件下で熔融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性および画像特性に優れ、特に定着性および非オフセット性には優れていた。耐ブロッキング性は、やや劣っていたが実用上問題のない程度であった。

【0027】実施例4

脱イオン水2100重量部、スチレン263.9重量部、アクリル酸 n -ブチル36.1重量部、メタクリル酸 n -ブチル50.1重量部、過硫酸カリウム1.75重量部を使用し、重合温度を 80°C とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン627.9重量部、アクリル酸 n -ブチル11.7重量部、メタクリル酸 n -ブチル10.4重量部と過酸化ベンゾイル26

重量部を使用し、重合温度を 110°C とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。得られたレジンは、軟化温度 138°C 、ガラス転移温度 62°C 、酸価 0.8mg KOH/g であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 5.5×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 3.8×10^5 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 3.25×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は18であった。

【0028】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて 140°C の条件下で熔融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、画像特性および耐ブロッキング性に優れ、特に耐ブロッキング性には優れていた。定着性および非オフセット性は、やや劣っていたが実用上問題のない程度であった。

【0029】実施例5

脱イオン水2100重量部、スチレン276.5重量部、アクリル酸 n -ブチル63重量部、メタクリル酸10.5重量部、過硫酸カリウム1.75重量部を使用し、重合温度を 80°C とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン634.4重量部、アクリル酸 n -ブチル15.6重量部、 α -メチルスチレンジイマー6.5重量部、過酸化ベンゾイル52重量部と t -ブチルパーオキシベンゾエイト6.5重量部を使用し、重合温度を 130°C とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0030】得られたレジンは、軟化温度 135°C 、ガラス転移温度 62°C 、酸価 7.8mg KOH/g であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 7.1×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 4.5×10^5 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 4.429×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は48であった。一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、

ミキサーを用いて140℃の条件下で熔融混練し、微粉砕した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れ、特に非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性には優れていた。

【0031】実施例6

脱イオン水2100重量部、スチレン259重量部、アクリル酸n-ブチル63重量部、メタクリル酸28重量部、過硫酸カリウム1.75重量部を使用し、重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン634.4重量部、アクリル酸n-ブチル15.6重量部、 α -メチルスチレンジイマー6.5重量部、過酸化ベンゾイル52重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト6.5重量部を使用し、重合温度を130℃とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0032】得られたレジンは、軟化温度138℃、ガラス転移温度66℃、酸価21.2mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 7.1×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 4.7×10^5 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 4.629×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は50であった。

【0033】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて140℃の条件下で熔融混練し、微粉砕した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、非オフセット性および耐ブロッキング性に特に優れ、定着性および画像特性にはやや劣っていたが実用上問題とならない程度であった。

【0034】実施例7

脱イオン水2100重量部、スチレン263.9重量部、アクリル酸n-ブチル36.1重量部、メタクリル酸n-ブチル50.1重量部、過硫酸カリウム0.8重量部を使用し、重合温度を72℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン627.9重量部、アクリル酸n-ブチル11.7重量部、メタクリル酸n-ブチル10.4重量部、 α -メチルスチレンジイマー13重量部、過酸化ベンゾイル78重量部とt-ブ

チルパーオキシベンゾエイト6.5重量部を使用し、重合温度を145℃とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0035】得られたレジンは、軟化温度132℃、ガラス転移温度57℃、酸価1.8mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 4.5×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 7.8×10^5 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 7.755×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は68であった。一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス(三洋化成社製550P)3重量部、荷電制御剤(オリエント化学社製S-34)1重量部を混合し、ミキサーを用いて140℃の条件下で熔融混練し、微粉砕した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性および画像特性に優れ、特に定着性および非オフセット性には優れていた。耐ブロッキング性にはやや劣っていたが実用上問題とならない程度であった。

【0036】比較例1

脱イオン水2100重量部、スチレン263.9重量部、アクリル酸n-ブチル36.1重量部、メタクリル酸n-ブチル50.1重量部、過硫酸カリウム0.5重量部を使用し、重合温度を68℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5.85重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン627.9重量部、アクリル酸n-ブチル11.7重量部、メタクリル酸n-ブチル10.4重量部、 α -メチルスチレンジイマー13重量部、過酸化ベンゾイル78重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト6.5重量部を使用し、重合温度を145℃とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0037】得られたレジンは、軟化温度135℃、ガラス転移温度57℃、酸価1.8mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^l)が 4.5×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^h)が 1.5×10^6 であり、分子量差($M_w^h - M_w^l$)は 1.4955×10^6 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は75であった。

【0038】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック(三菱化成社製MA-600)5重量部、低

分子量ポリプロピレンワックス（三洋化成社製550P）3重量部、苛電制御剤（オリエント化学社製S-34）1重量部を混合し、ミキサーを用いて140℃の条件下で溶融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、非オフセット性および画像特性に優れ、特に非オフセット性には優れていた。耐ブロッキング性にはやや劣っていたが実用上問題とならない程度であったが、定着性に劣り実用不可能なものであった。

【0039】比較例2

脱イオン水2100重量部、スチレン263、9重量部、アクリル酸n-ブチル36、1重量部、メタクリル酸n-ブチル50、1重量部、過硫酸カリウム2、8重量部を使用し、重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5、85重量部、硫酸ナトリウム3、25重量部、スチレン627、9重量部、アクリル酸n-ブチル11、7重量部、メタクリル酸n-ブチル10、4重量部、過酸化ベンゾイル19、5重量部を使用し、重合温度を110℃とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0040】得られたレジンは、軟化温度143℃、ガラス転移温度64℃、酸価0、5mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 7.5×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 1.8×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 1.05×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は11であった。

【0041】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック（三菱化成社製MA-600）5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス（三洋化成社製550P）3重量部、苛電制御剤（オリエント化学社製S-34）1重量部を混合し、ミキサーを用いて145℃の条件下で溶融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、画像特性および耐ブロッキング性に優れ、特に耐ブロッキング性には優れていたが、定着性および非オフセット性に劣り実用不可能なものであった。

【0042】比較例3

脱イオン水2100重量部、スチレン250重量部、アクリル酸n-ブチル63重量部、メタクリル酸37重量部、過硫酸カリウム1、75重量部を使用し、重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水650重量部、ポリビニルアルコール5、85重量部、硫酸ナトリウム3、25重

量部、スチレン634、4重量部、アクリル酸n-ブチル15、6重量部、 α -メチルスチレンダイマー6、5重量部、過酸化ベンゾイル52重量部、t-ブチルパーオキシベンゾエイト6、5重量部を使用し、重合温度を130℃とした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0043】得られたレジンは、軟化温度148℃、ガラス転移温度70℃、酸価28、5mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 7.1×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 4.7×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 4.629×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は50であった。

【0044】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック（三菱化成社製MA-600）5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス（三洋化成社製550P）3重量部、苛電制御剤（オリエント化学社製S-34）1重量部を混合し、ミキサーを用いて150℃の条件下で溶融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、非オフセット性および耐ブロッキング性は特に優れていたが、定着性および画像特性に劣り実用不可能なものであった。

【0045】比較例4

脱イオン水1800重量部、スチレン225重量部、アクリル酸n-ブチル75重量部、過硫酸カリウム1、5重量部を使用し、重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水700重量部、ポリビニルアルコール6、3重量部、硫酸ナトリウム3、5重量部、スチレン525重量部、アクリル酸n-ブチル175重量部、 α -メチルスチレンダイマー7重量部、過酸化ベンゾイル56重量部、t-ブチルパーオキシベンゾエイト7重量部を使用した以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行いレジンを得た。

【0046】得られたレジンは、軟化温度130℃、ガラス転移温度45℃、酸価0、8mg KOH/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布における低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 7.5×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 3.5×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 3.425×10^5 であった。さらに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は59、8であった。

【0047】一方、得られたレジン91重量部、カーボンブラック（三菱化成社製MA-600）5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス（三洋化成社製550P）3重量部、苛電制御剤（オリエント化学社製S-3

13

4) 1重量部を混合し、ミキサーを用いて135℃の条件下で熔融混練し、微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10 μ mのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、定着性、非オフセット性および画像特性に優れ、特に定着性および非オフセット性には優れていたが、耐ブロッキング性に劣り実用不可能なものであった。

【0048】

14

【発明の効果】本発明のトナー用レジンは、高分子量領域の最大ピークの分子量と低分子量領域の最大ピークの分子量との差、重量平均分子量と数平均重量部との比、軟化温度、ガラス転移温度ならびに酸価をコントロールすることにより、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に極めて優れたトナーを提供できるものであり、またコピー機、プリンター等での印刷の高速化を可能とできるものである。